

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—131612

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和56年(1981)10月15日
C 08 F 220/24		7133—4 J	
220/38		7133—4 J	
// C 09 D 3/80		7455—4 J	発明の数 3
(C 08 F 220/24			審査請求 未請求
220/34		7133—4 J	
226/10)		7133—4 J	

(全 15 頁)

⑭ フッ素化共重合体

クール・リュ・ドウ・ラック17
ペー

⑯ 特 願 昭56—22862

⑰ 出 願 人 プクック・プロデュイ・シミック

⑱ 出 願 昭56(1981)2月18日

・ユジーヌ・クールマン

優先権主張 ⑲ 1980年2月19日 ⑳ フランス

フランス国クルベボワ・プラス

(FR) ㉑ 8003566

・ド・イリ5エ6トウル・マン

㉒ 発 明 者 アンドレ・ドウサン

ハツタン・ラ・デフエンス2

フランス国クレルモン・ブリン

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

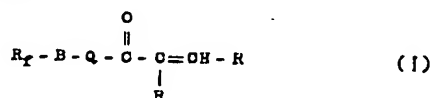
明 細 書

1. 発明の名称

フッ素化共重合体 ~~ならびに製品~~

2. 特許請求の範囲

(I) (a) 一般式



(式中、 R_F は2個から20個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のペルフルオロ基を被わし、

Q は酸素または硫黄原子を被わし、

B は炭素原子によりQに結合しており、

1個またはそれ以上の酸素、硫黄および(または)窒素原子を有することができる二価鎖を被わし、

記号Rの1つは水素原子を被わし、他は水素

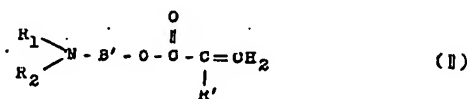
原子または1個から4個までの炭素原

子を有するアルキル基を被わす)

を有する1個またはそれ以上の多フッ素化基

体35〜98重量%

(b) 一般式



(式中、 B' は1個から4個までの炭素原子を有する鎖状または分枝アルキレン基を被わし、

R' は水素原子、または1個から4個までの炭素原子を含有するアルキル基を被わし、

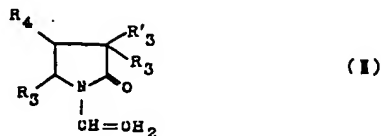
R_1 は1個から18個までの炭素原子を有するアルキル基、ヒドロキシエチル基、またはベンジル基を被わし、

R_2 は水素原子、または1個から18個までの炭素原子を有するアルキル基、ヒドロキシエチルまたはベンジル基を被わすか、または R_1 および R_2 は窒素原子といつしよにモルホリノ、ピペリジノ、またはピロリジニル-1基を形

成している)

を有する1種またはそれ以上の単量体1～15重量多

(c) 一般式



(式中、 R_3 、 R'_3 、 R_4 および R_5 は同じか、または異なっており、それぞれは水素原子、または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を被わす)

を有する1種またはそれ以上の単量体1～50重量多、あるいは、

(d) 式(I)、(II)または(III)の単量体以外の単量体10重量多まで、

からなることを特徴とする重合化または4級化されていてもよいフッ素化共重合体。

(2) 式(I)の多フッ素化単量体69～93重量多、式(II)の単量体5～11重量多、式(III)の単量体

または1個から6個までの炭素原子を有するアルキル基により置換されていることもできるアリールを被わし、

X 、 X' 、 Y および Y' は同じか、異なっており、それぞれは水素原子、または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を被わす)

に該当する特許請求の範囲第1項から第3項までの1つに記載のフッ素化共重合体。

(5) 異なる R_f 基を有する式(IV)の単量体の混合物から得られる特許請求の範囲第4項記載のフッ素化共重合体。

(6) 式(II)の単量体がジメチルアミノエチルメタクリレートである特許請求の範囲第1項から第5項までの1つに記載のフッ素化共重合体。

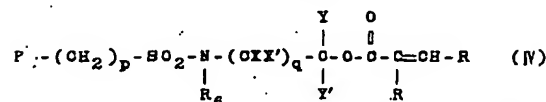
(7) 式(III)の単量体が β -ビニル-2-ピロリドンである特許請求の範囲第1項から第6項までの1つに記載のフッ素化共重合体。

(8) 種々の基質、特に紙、板紙および類似の物品を防油および防水処理する特許請求の範囲第1項

2～20重量多、および他の単量体0～5重量多からなる特許請求の範囲第1項記載のフッ素化共重合体。

(3) 式(II)の単量体7～10重量多からなる特許請求の範囲第2項記載のフッ素化共重合体。

(4) ペルフルオロ単量体が式



(式中、 R_f および R は前記第1項と同じ意味を有し、

p は1から20まで、好ましくは2または4に等しい整数を被わし、

q は1から4まで、好ましくは1または2に等しい整数を被わし、

R_6 は水素原子、または1個から10個までの炭素原子を有するアルキル基、5個から12個までの炭素原子を有するシクロアルキル、2個から4個までの炭素原子を有するヒドロキシアルキル、

から第7項までの1つに記載のフッ素化共重合体の適用方法。

(9) 特許請求の範囲第1項から第7項までの1つに記載のフッ素化共重合体により処理された材料および製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフッ素を含有する新規な共重合体、および種々の基質、たとえば紙、皮革、木材、不織材料、金属、コンクリートおよび特に紙ならびに同様な製品を被覆加工および含浸するためそれらを使用し、基質を撥油性および撥水性にする方法に関する。

多数のフッ素誘導体はこれらの性質を得るためにすでに提案されている。しかし、これらの誘導体は紙および皮革では良い性質を有しているけれども、紙および同様な材料でこれらと同じ性質を得るためには、受け入れうる実用的性能を得るためには非常に多量の活性物質(すなわち、炭素に結合するフッ素の比率)を使用する必要がある。

フランス特許第1,172,664号および

第2.022.351号、ならびに米国特許第3.907.576号では、紙に特に適合する生成物としてクロム錯体が提案されている。これら錯体は紙および同様な製品に効果的な撥油性を付与するけれども、緑色であり、それらを適用する基質にこの色を着色する欠点を有しており、かくしてその使用を限定する。

ポリフルオロアルキル、またはシクロアルキルフォスフェート（フランス特許第1.305.612号、第1.317.427号、第1.388.621号、第2.055.551号、第2.057.793号および第2.374.327号、米国特許第3.083.224号および第3.817.958号、ならびにドイツ特許第2.405.042号）およびヒドロキシプロピルポリフルオロアルキルフォスフェート（米国特許第3.919.361号）を製紙の際に使用することもまた提案されている。これらの生成物は紙に良い撥油性を付与するけれども、他方に、いかなる防水性も付与することはない重大な欠点を有している。この理由のため、これらの生成物で処理

した紙は水性製品に対しては保護作用を有しない。更にこれらの生成物はサイジング力を有しておらず、そしてサイジング剤の効率を極めて大きく低下させ、かくして、筆記および印刷への適応性を妨害する。

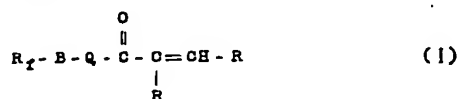
その上、ペルフルオロ脂肪族アクリル酸またはメタクリル酸エステルおよびジアルキルアミノアルキルアクリル酸またはメタクリル酸エステル（米国特許第4.147.851号）の造塩し、そしてH-酸化した共重合体による紙および同様な製品の処理が提案されている。それにもかかわらず、それらが適用される紙および同様な製品に良い撥油性を付与するためには、これら共重合体を高い付与量の活性材料と共に使用しなければならない。その上、それらは極めて弱い撥水性を付与するのみである。

今回、本発明者の研究室において、紙および同様な製品に適用する時、単に少量の付着したフッ素で卓越したサイジング強度と極めて良い撥水および撥油性の両者を付与し、それによりこれら生

成物で処理した紙および同様な製品は真実の「防水効果」（barrier effect to water）および「防溶剤効果」（barrier effect to organic solvents）を示す、すなわち、それらは水性または油性液体、脂肪および多くの有機溶剤の浸透を防止することを発見した。この他に先に述べたもののように他の非常に種々の基質に適用する時、これら新規な生成物は基質に極めて良い撥水および撥油性を付与する。

本発明の生成物は

(a) 一般式



（式中、 R_2 は2個から20個まで、好ましくは4個から16個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖ペルフルオロ基を被わし、

Qは酸素または硫黄原子を被わし、

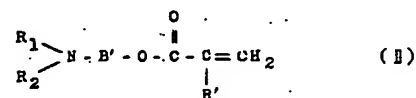
Bは炭素原子によりQに結合しており、

かつ、1個またはそれ以上の酸素、硫黄および（または）塩素原子を含有することができる2価基を被わし、

記号Rのうち1個は水素原子、他は炭素原子または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を被わす）

を有する1種またはそれ以上の多フッ素化単体35~98重量%、好ましくは69~93重量%、

(b) 一般式



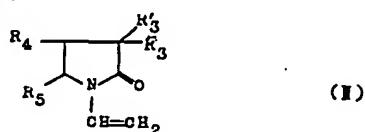
（式中、 B' は1個から4個までの炭素原子を有する、線状または分枝アルキレン基を被わし、

R' は水素原子、または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を被わし、

R_1 は1個から18個までの炭素原子を有するアルキル基、ヒドロキシエチル基、またはベンジル基を被わし、
 R_2 は水素原子、または1個から18個までの炭素原子を有するアルキル基、ヒドロキシエチル、またはベンジル基を被わすか、または R_1 と R_2 が炭素原子と一つしよにモルホリノ、ピペリジノ、または1-ピロリジニル基を形成している)

を有する1種またはそれ以上の単量体1~15重量、好ましくは5~11重量、そして特に7~10重量、

(c) 一般式

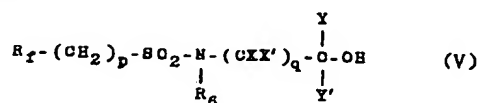


(式中、 R_3 、 R'_3 、 R_4 および R_5 は同じか、または異なっており、それぞれは水素原子

R_6 は水素原子、または1個から10個までの炭素原子を有するアルキル基(好ましくはメチル)、5個から12個までの炭素原子を有するシクロアルキル基、2個から4個までの炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、または1個から6個までの炭素原子を有するアルキル基により置換されていてもよいアリール基を被わし、

X 、 X' 、 Y および Y' は同じか、または異なっており、それぞれは水素原子、または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を被わす)

に該当するものである。これらの単量体は既知の方法、たとえばフランス特許第2,034,142号に記載されている式



の該当するアルコールを、式

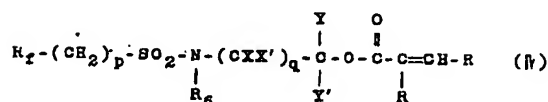
子、または1個から4個までの炭素原子を有するアルキル基を被わす)

を有する1種またはそれ以上の単量体1~50重量、好ましくは2~20重量、あるいは

(d) 式(I)、(II)および(III)の単量体以外のいかなる単量体10重量まで、好ましくは5重量より少ない、

からなり、造塩化、または4級化されていてもよい共重合体である。

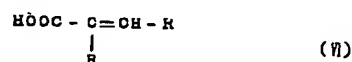
式(I)の多フッ素化単量体は、好ましくは、式



(式中、 R_f および R は上記と同じ意味を有し、

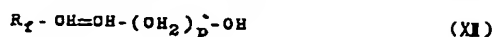
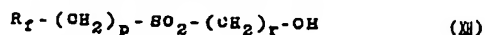
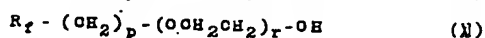
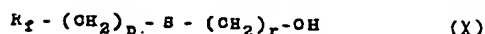
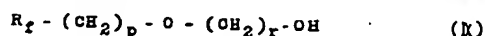
p は1から20まで、好ましくは、2または4に等しい整数を被わし、

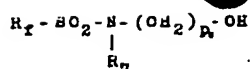
q は1から4まで、好ましくは1または2に等しい整数を被わし、



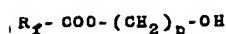
のアルケンモノカルボン酸、たとえば、アクリル酸、モノメタクリル酸およびクロトン酸により、酸触媒、たとえば硫酸、またはp-トルエンスルホン酸の存在で、エステル化して製造してもよい。式(VI)のアルケンモノカルボン酸の代わりに、そのエステル、無水物またはハロゲン化物もまた使用してもよい。実際のおよび経済的理由で、異なる R_f 基を有する式(IV)の単量体の混合物を使用するのが特に有利である。

あげてもよい式(I)の多フッ素化単量体の他の例は式(VI)の酸と式

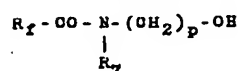




(XIV)



(XV)



(XVI)

(式中、R_x および p は上記と同じ意味を有し、

R_γ は水素原子、または 1 個から 4 個までの炭素原子を有するアルキル基を被わし、

r は 1 から 20 まで、好ましくは 1 から 4 までの整数である。)

を有するアルコールおよびチオールとのエステルである。

更に詳細にあげてもよい式(II)の単量体の例は次のアミノアルコール、2-ジメチルアミノ-エタノール、2-ジエチルアミノ-エタノール、2-ジプロピルアミノ-エタノール、2-ジイソブチルアミノ-エタノール、N-ε-ブチル-N-メチルアミノ-エタノール、2-モルホリノ-エタノール、N-メチル-N-ドデシルアミノ-エ

タノール、N-エチル-N-オクタデシルアミノ-エタノール、N-エチル-N-(2-エチル-ヘキシル)-2-アミノ-エタノール、2-ピペリジノ-エタノール、2-(1-ピロリジニル)-エタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジエチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、4-ジエチルアミノ-1-ブタノール、4-ジイソブチルアミノ-1-ブタノール、1-ジメチルアミノ-2-ブタノール、4-ジエチルアミノ-2-ブタノール、2-ε-ブチルアミノ-エタノールのアクリレートおよびメタクリレートである。これらのエステルは、たとえは、米国特許第 2,138,763 号に記述されている方法で製造してもよい。

更に詳細にあげてもよい式(III)の単量体の例は N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドンおよび N-ビニル-3,3-ジメチル-2-ピロリドンがあり、N-ビニル-2-

ピロリドンが好ましい。

本発明の範囲内で使用してもよい他の単量体(4)は：

- ハロゲン化され、またはされていない遊離オレフィン炭化水素、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロ-およびジクロロ-ブタジエン、フルオロ-およびジフルオロ-ブタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンおよびジイソブチレン、

- ハロゲン化ビニル、ハロゲン化アリルまたはハロゲン化ビニリデン、たとえば塩化ビニルまたは塩化ビニリデン、フッ化ビニルまたはフッ化ビニリデン、臭化アリルおよび塩化メタリル、

- ステレンおよびその誘導体、たとえばビニルトルエン、α-メチル-ステレン、α-シアノメチル-ステレン、ジビニルベンゼンおよび N-ビニル-カルバザール、

- ビニルエステル、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサテイツクアシッド

(Versatic acid) の品名で市場で知られている酸のビニルエステル、ビニルイソブチレート、ビニルセシオエート、ビニルサクシネート、ビニルイソデカノエート、ビニルステアレートおよびジビニルカーボネート、

- アリルエステル、たとえばアリルアセテートおよびアリルヘプタノエート、

- ハロゲン化されているか、またはされていないアルキルビニル、またはアルキル-アリルエーテル、たとえばセチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-クロロビニルエーテル、テトラ-アリルオキシエタン、

- ビニル-アルキル-ケトン、たとえばビニルメチル-ケトン、

- 不飽和酸、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、α-クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびセネシオイツクアシッド、それらの無水物およびそれらのエステル、たとえば、ビニル、アリ

ル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、
 プチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、
 ラウリル、ステアシルまたはセロソルブアクリレ
 ートおよびメタクリレート、ジメチルマレエート、
 エチルクロトナート、アシッドメチルマレエート、
 アシッドブチルイタコナート、グリコールまたは
 ポリアルキレングリコールジアクリレートおよび
 ジメタクリレート、たとえば、エチレングリコー
 ルジメタクリレート、またはトリエチレングリ
 コールジメタクリレート、ジクロロ-ホスフエート
 アルキルアクリレートおよびメタクリレート、た
 とえば、ジクロロ-ホスフエートエチルメタクリ
 レート、ならびにビス(メタクリロイルオキシエ
 チル)-アシッドホスフエート、

-アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-
 クロロ-アクリロニトリル、2-シアノ-エチ
 ルアクリレート、メチレングルタロニトリル、ピ
 ニリテンシアナイド、アルキルシアノアクリレ
 ート、たとえばイソプロピルシアノアクリレート、
 トリスアクリロイルヘキサヒドロ-8-トリアジ

ン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキ
 シシランおよびビニルトリエトキシシランがある。

少なくとも1個のエチレン連鎖および少なくと
 も1個の反応性基、すなわち、他の単量体、他の
 化合物、または基質自身と反応し、網状組織を形
 成することができる基を有する化合物を単量体(II)
 として使用してもよい。これらの反応性基はよく
 知られており、活性基または官能基、たとえば
 OH 、 NH_2 、 NH -アルキル、 COOMe (Me =アルカリ、
 またはアルカリ土金属)、 SO_3H 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 CHO 、 >C=Cl 、 >C=Br 、 $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 基であつてもよい。あげてもよいこの型の単量体
 はヒドロキシアルキルアクリレートおよびメタク
 リレート、たとえばエチレングリコールモノアク
 リレート、プロピレングリコールモノメタクリレ
 ート、ポリアルキレングリコールのアクリレート
 およびメタクリレート、アリルアルコール、アリ
 ルグリコレート、イソブテンジオール、アリルオ
 キシエタノール、o-アリルフエノール、ジビニ
 ルカービノール、グリセロールα-アリルエーテ

ル、アクリルアמיד、メタクリルアמיד、マ
 レアמידおよびマレイミド、N-(シアノエチ
 ル)-アクリルアמיד、N-イソプロピルアク
 リルアמיד、ジアセトンアクリルアמיד、N-
 (ヒドロキシメチル)アクリルアמידおよび
 メタクリルアמיד、N-(アルコキシメチル)
 アクリルアמידおよびメタクリルアמיד、グ
 リオキサール-ビス-アクリルアמיד、アクリ
 ル酸ナトリウムまたはメタクリル酸ナトリウム、
 ビニルスルホン酸およびスチレン-α-スルホン
 酸およびそれらのアルカリ塩、3-アミノクロト
 ニトリル、モノアリル-アミノ、ビニルピリジン、
 グリシジルアクリレートまたはメタクリレート、
 アリルグリシジルエーテルおよびアクロレインが
 ある。

本発明の生成物は溶剤または溶剤の混合物、た
 とえば、アセトン、メチルエチルケトン、γ-ブ
 チロラクトン、メチルシクロヘキサノン、N-メ
 チル2-ピロリドン、メタノール、エタノール、
 イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレン

グリコール、ジアセトンアルコール、フェニルメ
 チルカルビノール、イソホロン、テトラヒドロフ
 ラン、ジオキサラン、酢酸エチル、酢酸グリコール、
 エチレンまたはポリエチレングリコールモノメチ
 ルまたはモノアルキルエーテル、ホルムアミド、
 ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トルエ
 ン、トリフルオロトルエン、トリクロロトリフル
 オロエタンの溶液で単量体を共重合させることに
 より、既知の方法でそれら自身を製造する。水と
 混合する溶剤、たとえばアセトンとイソプロピル
 アルコールを使用するのが好ましい。

操作は適当な重合触媒、たとえば過酸化ベンゾ
 イル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸
 化サクシニル、2,2'-アザ-ビス-イソブチロ
 ニトリル、2,2'-アザ-ビス-(2,4-ジメ
 チル-4-メトキシペレロニトリル)、4,4'-
 アザ-ビス-(4-シアノ-ペンタノイック)ア
 シッド、アジカルボンアミド、γ-ブチルペル
 ビバレートの存在で行う。使用する触媒の量は使
 用する単量体の合計重量に基づき0.01~5%

好ましくは0.1～1.5%で変えてもよい。

光開始剤、たとえばベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、または2-クロロ-チオキサントロン¹の存在でU.V.輻射光源を使用して反応させることもできる。

反応温度は広い範囲で変えてもよく、すなわち環境温度から反応混合物の沸点までである。操作は好ましくは50°～90℃で行う。

もし、共重合体の分子量を制御するのが望ましければ、連鎖移動剤、たとえばアルキルメルカプタン、たとえばテルタイオドデシルメルカプタン (tertiarydodecylmercaptan)、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、四塩化炭素、トリフェニルメタンを使用することもできる。分子量に対し得られる値の因子である使用量は単量体の合計重量に基づき0.01%～3%、好ましくは0.05%～0.5%で変えてもよい。

共重合体の可能な塩の形成は強、または適度の強塩酸、または有機酸、すなわち酢酸または第1酢酸が 10^{-5} より大きい酸により造るこ

とができる。たとえば塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、や酸およびプロピオン酸をあげてもよい。好ましくは酢酸を使用する。

共重合体を塩に変える代わりに、適当な4級化剤、たとえば、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化ベンジル、トリメチルホスフェート、メチルp-トルエンスルホナート、により4級化してもよい。

もし、望むならば、得られた共重合体の溶液を重合溶剤、または別の溶剤、または溶剤と水の混合物で希釈してもよい。もし、望むならば溶剤または複数の溶剤を除去することにより共重合体を分離してもよい。

本発明の生成物により防油-および防水性にすることができる基質は主として紙、板紙および印刷材料である。他の非常に種々の材料、たとえば、セルロースまたは再生セルロース、天然、人造または合成繊維たとえば、木綿、セルロースアセテート、羊毛、絹、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタンまたはポリア

クリロニトリル繊維に基づく織物または不織製品、皮革、プラスチック材料、硝子、木材、金属、磁器、メーソンリー、およびペンキ塗工表面をあげてもよい。

紙、板紙の場合には、本発明の共重合体の溶液は水性媒質で適用するが、もし、望むならば、溶剤媒質または水と溶剤の混合物で、既知の技術、たとえば被覆加工 (coating、または covering)、含浸、浸漬、噴霧、刷毛塗り、フーラーディングまたは積層により主として適用する。

紙に本発明の生成物の水性溶液を、すでに仕上げ加工した支持体に表面的に、または全体に、すなわち紙ペーストまたはパルプに適用してもよい。

かくして処理した支持体は環境温度で、またはより高い温度で単に乾燥し、もし望むならば支持体の性質により250℃まで上げることができる。熱処理後、良い防油および防水性を示す。

共重合体を適用し、更に特別な効果を付与する基質に本発明の共重合体をよく固着させるために、支持体との結状化を助けることができる、ある種

の助剤、重合体、熱縮合性生成物および酸媒を加することは時には有利である。そのようなものは尿素またはメラミン-ホルマリン縮合物または予縮合物、メチロールジヒドロキシエチレン尿素およびその誘導体、ウロン、メチロール-エチレン尿素、メチロールプロピレン尿素、メチロール-トリアジン、ジシアジンジアミド-ホルマリン縮合物、メチロール-カーバメート、メチロール-アクリルアミド、またはメタクリルアミド、それらの重合体、または共重合体、ジビニルスルホン、ポリアミド、エポキシ誘導体、たとえばジグリシジルグリセリン、エポキシプロピル-トリアルキル (アリール) アンモニウムハロゲン化物、たとえば、(2,3-エポキシ-プロピル)-トリメチルアンモニウムクロリド、N-メチル-N-(2,3-エポキシ-プロピル)モルホリニウムクロリド、あるハロゲン誘導体、たとえばクロロ-エポキシ-プロパンおよびジクロロ-プロパノール、または活性化合物、たとえば、トリサルファート-オキシエチルスルホニウム-ベタインの

ナトリウム塩、およびエチレングリコールのクロ
ロメチルエーテルのビリジニウム塩をあげてもよ
い。

本発明により処理した基質の性能を評価するた
め、本発明者は次の試験方法を使用した。

防油性の試験または「キット値」(Kit value)

タツビー第50巻第10号152Aおよび153A
ページ、スタンダードRC338およびUM5.11
には、この試験が記載されており、この方法はヒ
マシ油、トルエンおよびヘプタンの混合物により
基質の防油性を測定する。これらはこれら3つの
生成物の量を変えて含有する。

キット値	ヒマシ油の量	トルエンの量	ヘプタンの量
1	200	0	0
2	180	10	10
3	160	20	20
4	140	30	30
5	120	40	40
6	100	50	50
7	80	60	60
8	60	70	70
9	40	80	80
10	20	90	90
11	0	100	100
12	0	90	110

試験はこれら混合物の液滴を処理紙に垂かに付
着させることからなる。液滴を15秒間紙の上に
放置し、紙または板紙を観察し、表面が茶色に変
色することによつて示される浸潤または浸透を記
録する。紙に浸透しない、または紙を浸潤しない
ヘプタンの最も多い量を含む混合物に該当す

る数字が紙のキット値であり、処理した紙の防油
性の値であると考えらる。キット値が高ければ高い
ほど、紙はより良い防油性の紙である。

テルペン油試験

この試験はタツビー、スタンダードT454、
to 66(1966)に記載されている。

白色上等板紙の上に置いた試験する紙に酸で洗
浄したフォンテインブリユウ砂(Fontainebleau
sand)5gを付着させ、次いでルージュオルガ
ノール(Rouge Organol)BB 0.5g/ℓで着色
した無水テルペン油1.1ℓを砂にそそぐ。油の注
入が終了した時、クロノメーター(chronometer)
を開始させ、紙を上等板紙の上で30秒ごとに移
動させる。上等板紙が汚染する瞬間に経過した時
間を記録する。30分後では、試験はもはや意味
がなく、試験した基質は卓越した性能を示すと評
価できる。

試験は同じ紙の7枚の試料について行う。求め
た値のうち最も小さい値から最も大きい値までを
記録し、4番目の値を平均値とする。

溶剤効果の測定方法

ルージュオルガノールBB 0.5g/ℓで着色し
た無水テルペン油に試験する基質の長方形試験片
(1.0cm×1cm)の長さ1cmを浸漬する。この浸
漬は密閉した円筒形500mlびんに24時間行う。
試験した基質の浸漬しなかつた部分に着色した液
体が上ることにより形成される汚染部分の表面積
をmm²で測定する。

防水効果の測定方法

試験する基質の長方形試験片(1.0cm×1cm)
の長さ3cmをローダミンB 0.5g/ℓで着色した
水に浸漬する。この浸漬は密閉した円筒形500
mlびんで24時間行う。浸漬してない試験基質の
部分に着色液体が上ることにより形成される汚染
部分の表面積mm²を測定する。

OOBB 試験

スウェーデン製紙工業(Swedish Paper Industry
(プロジェクト(Project)P.O.A. 13-59)
の中央研究所の試験に対し、委員会により承認さ
れたOOBBおよびLOWB試験(タツビースタンダー

DT 441)は1cmの高さを支える紙の1平方mにより1分間で吸収された水の重量(g)を測定することからなっている。

防油性試験

ある支持体について、防油性は表面張力がより弱い一連の油状液体により基質の非浸潤性を評価する。ASTCO「テクニカルマニュアル(Technical Manual)」試験方法118-1972に記載されている方法により測定した(テキスタイル・リサーチ・ジャーナル(Textile Research Journal)451ページ(1969年3月))。

防水性試験

ある支持体について、防水性は「ASTCOテクニカルマニュアル」、試験方法22-1971に記載されている方法により測定した。

次の実施例は本発明を説明するものであつて、限定しようとするものではなく、部および多は特に示さなければ、重量部および多である。示した適用例において、放り率(discharging rateまたはexpression rate)の多は基質100部により

かくして、本発明の共重合体の溶液(B₁)563部が得られる。この溶液は非揮発性材料18.8多を含有し、フツ素の比率は6.6多である。

実施例2

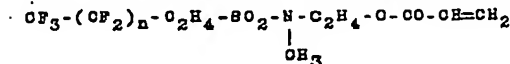
2部/実施例1と同様に装置にアセトン19.2部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート8部、N-ビニルピロリドン21部、2,2'-アジ-ビス-イソブチロニトリル0.8部および実施例1と同じポリフルオロ単量体76.8部を仕込む。混合物を窒素気流中において75℃で15時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸8部を加え、75℃に更に2時間保持し、次いで環境温度まで冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液(B₂)585部が得られる。この溶液は非揮発性材料18.2多を含有し、フツ素の比率は6多である。

2部/この重合体および実施例1で得られた重合体を次の生成物とフツ素が等しい量で比較試験する。

保持された溶の重量(%)を示す。

実施例1

アセトン20.4部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート8部、N-ビニルピロリドン16部、2,2'-アジ-ビス-イソブチロニトリル0.8部および式



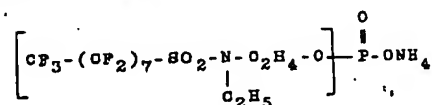
(式中、nは3、5、7、9、11、13および15に等しく、それぞれの平均重量比が1:50:31:10:3:1:1である)

を有するポリフルオロ単量体の混合物81.6部を、かきまぜ機、逆流コンデンサー、温度計、還流冷却管および加熱装置を備えている容量が1000容量部の反応器に仕込む。窒素気流中で75℃で15時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸8部を加える。混合物を75℃に2時間保持し、次いで環境温度まで冷却する。

(A) 米国特許第4,147,851号の実施例1に従つて製造した共重合体であつて、実施例1に示されているポリフルオロ単量体の混合物85多とジメチルアミノエチルメタクリレート15多に基づき共重合体を造粒させ、そしてN-酸化した共重合体。

(B) 米国特許第4,147,851号の実施例2に従つて製造した共重合体であつて、実施例1に示されたポリフルオロ単量体の混合物70多およびジメチルアミノエチルメタクリレート30多に基づき共重合体を造粒させ、N-酸化した共重合体。

(C) 米国特許第1,317,427号の実施例5に記載されている式



の多フツ素化アルコールのフォスフェート。

これらの生成物を非サイズ紙に適用し、その性質は次のとおりである。

繊維状組成物：

硬質木材に基づく漂白クラフトペースト 60%

軟質木材に基づく漂白クラフトペースト 40%

ヘイドラファイナー (Hydrofiner) で 35 °BR に精製する、

添加した助剤:

タルク 15%

歩留り向上剤 (バイエル社のリタニノール (Retaninol) E) 3%

紙の重量: 70~71 g/m²

紙の湿度: 4~5%

この目的に対し、サイズ-プレス用の5つの浴を調製し、それぞれはフツ素 0.7 g/l を含有し、次の組成 (g/l) を有している。

浴の組成 (g/l)	№1	№2	№3	№4	№5
実施例1の浴液 B ₁	10.6				
実施例2の浴液 B ₂		11.6			
非揮発性材料 16.6 多およびフツ素 6.5 の共重合体 A の浴液			10.8		
非揮発性材料 15.3 多およびフツ素 4.9 の共重合体 B の浴液				14.4	

'防水性' 効果 ぬれの表面積 (mm ²)	36	50	207	477	700以上	700以上
'防汚性' 効果 ぬれの表面積 (mm ²)	0	30	140	700	155	900以上

この表の結果を考察すると本発明の共重合体で処理した紙は卓越した防油性を有するのみならず、すぐれた '防水性' および '防汚性' 効果を示すことを証明している。

2. / サイズ-プレス用の5つの浴を調製し、それぞれはフツ素 1 g/l を含有し、そして次の組成 (g/l) を有している。

特開昭56-131612(10)

非揮発性材料 35.7 多およびフツ素 18.8 多の化合物 C の浴液					3.8
水	989.4	988.4	989.2	985.6	996.2
合計	1000	1000	1000	1000	1000

5枚の非サイズ紙をサイズ-プレスにより、それぞれをこれらの5つの浴で脱色率 (discharging rate) 85% で処理する。110 °C で 90 秒乾燥後、防油性、'防水性' 効果および '防汚性' 効果を示し、多少強度がすぐれた紙が得られる。それらの性質を未処理紙の性質と比較し次の表に再分類する。

性質	浴で処理した紙					未処理紙
	№1	№2	№3	№4	№5	
防油性 (キット値 (Kit value))	10	9	9	5	9	0
テレピン油での試験 (分または秒)	30分 以上	30分 以上	10分	30秒 より 短かい	30分 以上	30秒 より 短かい

浴組成	№6	№7	№8	№9	№10
実施例1の浴液 B ₁	15.1				
実施例2の浴液 B ₂		16.6			
非揮発性材料 16.6 多およびフツ素 6.5 の共重合体 A の浴液			15.4		
非揮発性材料 15.3 多およびフツ素 4.9 の共重合体 B の浴液				20.4	
非揮発性材料 35.7 多およびフツ素 18.8 多の化合物 C の浴液					5.3
水	984.9	983.4	984.6	979.6	994.7
合計	1000	1000	1000	1000	1000

重量 77 g/m² の非サイズアフノール (AFNOK) Ⅶ紙5枚を脱色率 95% で、これら5つの浴によりそれぞれサイズ-プレスで処理する。110 °C で 90 秒乾燥後、かくして処理した紙および1枚の未処理紙について OOB 試験する。

次の表に結果を再分類する。

	溶で処理した紙					未処理紙
	№6	№7	№8	№9	№10	
00BB値	20	20	30	30	160	160

表の結果は本発明の共重合体で処理した紙（№6および7の溶）は卓越したサイジング度を有することを示す。

実施例3

アセトン25部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート12部、N-ビニルピロリドン3部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部および実施例1と同じポリフルオロ単重合体混合物100部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素気流中において75℃で17時間加熱し、次いで水165部、イソプロピルアルコール250部、および酢酸8部を加え、75℃に更に2時間保持し、次いで環境温度まで冷却する。本発明の共重合体の溶液（B₃）589部が得られる。この溶液は非揮発性材料19.1%を含有し、フッ素含有量は7.8%である。

実施例4

アセトン20.5部、イソプロピルアルコール45部、ジメチルアミノエチルメタクリレート13部、N-ビニルピロリドン5部、4,4'-アゾビス（4-シアノペンタノインク）アシッド0.8部および実施例1と同じポリフルオロ単重合体の混合物82部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素ふん囲気中において75℃に4時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸10部を加え、75℃に更に2時間保持し、環境温度まで冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液（B₄）580部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.2%を含有し、フッ素の含有量は6.5%である。

実施例2と同じ紙に、同じ条件および比率（すなわち、溶1g当り溶液B₄10.8g）で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

防油性（キット値）----- 9
 テルペン油試験 ----- 30分以上

ある。

実施例2と同じ紙に同じ条件で、かつ同じ比率（すなわち、溶1g当り溶液B₃9g）で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

防油性（キット値）----- 9
 テルペン油試験 ----- 30分以上
 防水性効果
 ぬれの浸面積 ----- 40mm²
 防溶剤性効果
 ぬれの浸面積 ----- 10mm²

実施例5

アセトン21.4部、イソプロピルアルコール46部、ジメチルアミノエチルメタクリレート10部、N-ビニルピロリドン10部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.8部および実施例1と同じ多フッ素化単重合体の混合物85.6部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素のふん囲気中において70℃で22時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール250部および酢酸10部を加える。仕込物を70℃に更に1時間保持し、次いで環境温度に冷却する。

本発明の共重合体の溶液（B₅）530部が得られる。この溶液は非揮発性材料19.1%を含有し、フッ素の含有量は7.1%である。

溶液B₅、乾燥“漂白重亜硫酸塩”ペースト4gおよび水156gを混合し、フッ素0.03gを含有する水性ペーストを調製する。次いでこのペーストを“ラピッド コットン（Rapid Cotton）”機の鉢中で水4gにより希釈する。これを30秒がきませ、次いで減圧ろ過する。かくして得られ

た紙集合体をラビッド-コグテン機のプレートまたは厚板上において90℃で10分真空乾燥する。集合体で処理した1枚の紙が最後に得られ、次の表に未処理対照シートの性質と比較して示す性能を有している。

	処理シート	対照シート
防油性(キント値)	10	0
テルペン油試験	30分以上	30秒より短かい
"防水性"効果 ぬれの表面積(㎠ ²)	65	700以上
"防汚性"効果 ぬれの表面積(㎠ ²)	0	900以上
〇〇BB値	29	168

実施例 6

実施例1の溶液B₁40部、ヘキサメチロールメラミンのトリメチルエーテルの予縮合体65多水溶液40部、乳酸4部および水916部からなるフラーディング浴を調製する。異なる組成の3枚の布、アクリル繊維(ドラロン(Dralon))

ができることを示す。

実施例 7

実施例2の溶液B₂100g/㎡を2枚の異なる皮革に刷毛で適用し、それらを環境温度で24時間乾燥するまで放置する。次の表に示す性質によつて示されるような著しい防油性および防水性を示す皮革が得られる。

性 能 試 験	羊皮バサン(BASANE) (植物なめし)		白色ヤギ (クロムなめし)	
	処 理	未処理	処 理	未処理
防水性(噴霧試験) 標準AATOC 22-1971	100	0	100	0
防油性 標準AATOC 118-1972	8	0	8	0

実施例 8

アセトン21.4部、イソプロピルアルコール90部、ジメチルアミノエチルメタクリレート8部、N-ビニルピロリドン12部、4,4'-アゾ

特開昭56-131612(12)

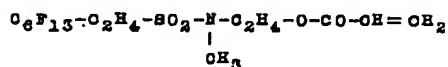
布、ポリエステル繊維(ターガル(TERGAL))布、およびポリエステル-木綿66/33の混紡布を、この浴で112多、87多および70多のそれぞれの表示値になるようフラーードする。布をサーモコンデンサー(thermocondenser)BENZにより165℃で3分処理する。

かくして処理した布(T)の性質を次の表に未処理対照布(NT)と比較して示す。

性 能 試 験	ドラロン布		ターガル布		ポリエステル/木綿布	
	T	NT	T	NT	T	NT
防水性(噴霧試験) 標準AATOC 22-1971	100	0	90	50	70	0
防油性 標準AATOC 118-1972	6	0	5	0	5	0

上記表の結果を考察すると本発明の共重合体で処理した布は非汚染性を有している、すなわち、リーン(lean)および脂肪性汚れを防止すること

ビス-(4-シアノ-ペンタ/イック)アジド0.8部および下記の式



を有するポリフルオロ単量体85.6部を実施例1と同じ装置に仕込む。

仕込物を窒素気流中で70℃に10時間加熱し、次いで水160部、イソプロピルアルコール205部および酢酸5部を加える。仕込物を70℃に更に2時間保持し、環境温度に冷却する。本発明の共重合体の溶液(B₃)580部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.6多を含有し、フッ素含有量は6.5多である。

実施例2と同じ紙に同じ条件および比率(すなわち、浴1ℓ当り溶液B₃10.8g)で適用する時、この共重合体は次の性質を紙に付与する。

防油性(キント値) ----- 9

テルペン油試験 ----- 30分以上

実施例 9

カシの木の厚板に実施例 5 に記述した溶液 100 g/m² を刷毛で被覆加工し、環境温度で 24 時間乾燥する。

このように処理した支持体の防水効果を 7 つの次の溶液のそれぞれ数滴を木材の表面に付着させて測定する。

防水効果の評価	試験溶液の組成 (g)
7	100 2-プロパノール
6	50/50 2-プロパノール/水
5	30/70 2-プロパノール/水
4	20/80 2-プロパノール/水
3	10/90 2-プロパノール/水
2	5/95 2-プロパノール/水
1	2/98 2-プロパノール/水

評価は支持体を湿らせないイソプロピルアルコールが最も多い溶液の番号に該当する。この湿潤は液体が完全に浸透することにより、または液体と接触する表面が褐色になることにより示される。

防油効果は標準 ASTM 118 - 1972 の溶液を使用することにより測定する。それぞれの溶液の数滴を木材の表面に付着させる。評価は支持体中に浸透しないか、または液体と接触する表面が褐色になるのが見られない最も低い表面張力の溶液の番号に該当する。

未処理木材と比較し、その性質は次のとおりである。

	処理木材	未処理木材
防水性	6	0
防油性	6	0

実施例 10

アセトン 14.2 部、イソプロピルアルコール 45 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 3 部、N-ビニルピロリドン 40 部、4, 4'-アゾビス-(4-シアノペンタノイック)アシッド 0.8 部および実施例 1 と同じ多フッ素化単量体の混合物 56.8 部を実施例 1 と同じ装置に仕込む。

仕込物を真空のふん囲気中において 80℃ で 4 時間加熱し、次いで水 160 部、イソプロピルアルコール 160 部および酢酸 2 部を加える。仕込物を 80℃ で更に 1 時間保持し、環境温度に冷却する。本発明の共重合体の溶液 (B₇) 460 部が得られる。この溶液は非揮発性材料 21.2 g を含有し、フッ素の含有量は 5.5 % である。

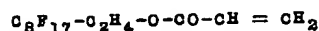
溶 1 g 当たりフッ素が 0.8 g (溶 1 g 当たり溶液 B₇ 14.5 g) の比率であることを除き、実施例 2 と同じ紙に、同じ条件で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

防油性 (ヤット値) ----- 9

テルペン油試験 ----- 30 分以上

実施例 11

イソプロピルアルコール 45 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 4 部、N-ビニルピロリドン 6 部、4, 4'-アゾビス-(4-シアノペンタノイック)アシッド 0.4 部および式



を有する多フッ素化単量体 40 部を実施例 1 と同じ装置に仕込む。

仕込物を真空のふん囲気中において 70℃ に 24 時間加熱し、次いで水 80 部、イソプロピルアルコール 100 部および酢酸 2 部を加え、仕込物を 80℃ に更に 1 時間保持し、次いで環境温度に冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液 (B₉) 275 部が得られる。この溶液は非揮発性材料 17.8 g を含有し、フッ素の含有量は 8.8 % である。

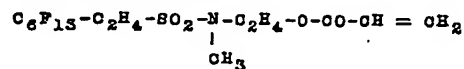
溶液 (B₉) 10 部および水 990 部からなるフーラーデイング浴に重量 200 g/m² のポリエステルの不織材料 (乾式) を絞り率 250 % でフーラードし、次いで BENZ サーモコンデンサーにより 165℃ で 3 分乾燥する。

かくして処理した不織材料の性質を不織未処理対照材料と比較し、次の表に示す。

	不織ポリエステル	
	処理	未処理
実施例9に示したように測定した防水性	5	2
防油性 標準AAT00 118 - 1972	6	0
"防水"効果 (ぬれの表面積 cm^2)	0	70
"防溶剤"効果 (ぬれの表面積 cm^2)	20	250

実施例 1 2

アセトン 2 1.3 部、イソプロピルアルコール 4 5 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 1 4 部、N-ビニルピロリドン 1 部、4, 4'-アゾビス-(4-シアノ-ペンタノイック)アシッド 0.8 部および式



	不織セルロース性材料	
	処理	未処理
防油性(キット値)	9	0
テルペン油試験	30分以上	30秒より短かい
"防水"効果 (ぬれの表面積 cm^2)	10	700以上
"防溶剤"効果 (ぬれの表面積 cm^2)	0	900以上

実施例 1 3

アセトン 2 0.4 部、イソプロピルアルコール 4 5 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 6 部、N-ビニルピロリドン 1 6 部、エチレングリコールモノメタクリレート 2 部、4, 4'-アゾビス-(4-シアノ-ペンタノイック)アシッド 0.8 部および実施例 1 と同じ多フッ素化単量体 8 1.6 部を実施例 1 と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素ふん囲気中において、80℃に4時間加熱

を有する多フッ素化単量体 8 5 部を実施例 1 と同じ装置に仕込む。

仕込物を窒素のふん囲気において、70℃で6時間加熱し、次いで水 1 6 0 部、イソプロピルアルコール 1 6 0 部および酢酸 8 部を加える。仕込物を70℃に更に1時間保持し、次いで環境温度に冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液(8₉) 4 9 0 部が得られる。この溶液は非揮発性材料 2 0 多を含有し、フッ素の含有量は 7.8 多である。

溶液 8₉ 1 0 部および水 9 9 0 部からなるフーラーディング浴中で、重量 4 6 g/ m^2 のセルロース性不織材料(湿式)を絞り率 1 5 0 多でフーラードし、次いで BENZ サーモコンデンサーにおいて、1 6 5℃で3分乾燥する。

かくして処理した不織材料の性質を不織未処理対照材料と比較し、次表に示す。

し、次いで水 1 6.0 部、イソプロピルアルコール 2 5 0 部および酢酸 6 部を加える。仕込物を 80℃に更に2時間保持し、次いで環境温度に冷却する。本発明の共重合体の溶液(8₁₀) 5 8 3 部が得られる。この溶液は非揮発性材料 1 8.1 多を含有し、フッ素の含有量は 6.4 多である。

実施例 2 と同じ紙に、同じ条件および比率(すなわち、溶 1 g 当り溶液 8₁₀ 1 1 g)で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

防油性(キット値) ----- 9

テルペン油試験 ----- 30分以上

実施例 1 4

アセトン 1 8.4 部、イソプロピルアルコール 5 0 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 8 部、N-ビニルピロリドン 1 6 部、4, 4'-アゾビス-(4-シアノ-ペンタノイック)アシッド 0.8 部および実施例 1 と同じ多フッ素化単量体の混合物 7 3.6 部を実施例 1 と同じ装置に仕込む。仕込物を窒素のふん囲気中において80℃で6時間加熱し、次いで水 1 6 0 部、イソプロピルアル

コール250部および酢酸4部を加え、次いで80℃に更に1時間保持し、次いで環境温度に冷却する。かくして本発明の共重合体の溶液(η_{11})560部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.3%を含有し、フッ素含有量は6%である。

実施例2と同じ紙に、同じ条件および比率(すなわち、溶1g当り溶液 η_{11} 11.6g)で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

防油性(キット値) ----- 9
テレピン油試験 ----- 30分以上

実施例15

アセトン18.7部、イソプロピルアルコール50部、ジメチルアミノエチルメタクリレート12部、 γ -ビニルピロリドン10部、酢酸ビニル6部、4,4'-アゾビス-(4-シアノ-ペンタノイック)アシッド0.8部および実施例1と同じ多フッ素化単量体の混合物74.7部を実施例1と同じ装置に仕込む。仕込物を真空のふん囲気中において80℃で6時間加熱し、水160部、

イソプロピルアルコール250部および酢酸12部を加え、80℃に更に1時間保持し、次いで環境温度に冷却する。本発明の共重合体の溶液(η_{12})572部が得られる。この溶液は非揮発性材料17.6%を含有し、フッ素含有量は5.9%である。

実施例2と同じ紙に、同じ条件および比率(すなわち、溶1g当り溶液 η_{12} 11.8g)で適用する時、この共重合体は紙に次の性質を付与する。

防油性(キット値) ----- 9
テレピン油試験 ----- 30分以上

代理人 浅 村 皓
外4名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.